

М. Н. Андреев<sup>1</sup>, А. К. Ребров<sup>1,2</sup>, А. И. Сафонов<sup>2</sup>, Н. И. Тимошенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Новосибирский государственный университет  
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

<sup>2</sup> Институт теплофизики СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090, Россия  
E-mail: rebrov@itp.nsc.ru; vika@itp.nsc.ru

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ ТОНКИХ ТЕФЛОНОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК ГАЗОСТРУЙНЫМ МЕТОДОМ \*

Предложен новый газоструйный метод осаждения полимерных пленок в вакууме. Определены характеристики реактора для разложения фторопласта по результатам масс-спектрометрических измерений состава газа. Получены образцы пленок из наноразмерных структур при различных условиях. Обнаружены различия в морфологии и составе пленок в зависимости от условий осаждения.

*Ключевые слова:* сверхзвуковая струя газа, вакуум, полимеризация, пленки, наноструктуры, политетрафторэтилен (тефлон), масс-спектрометрия.

Интенсивное развитие нанотехнологий, способов получения наноразмерных частиц и наноструктурированных материалов на основе полимеров дало новый импульс к разработке методов получения тонких покрытий в вакууме. Предложенный новый метод нанесения пленок политетрафторэтилена (ПТФЭ) [1; 2] позволяет использовать фторопласт как химический реагент для получения тетрафторэтилена (ТФЭ) с дальнейшей полимеризацией на поверхности. Этот метод позволяет не только наносить покрытие ПТФЭ на поверхности, но и утилизировать отработанные изделия из фторопласта.

Газоструйный метод осаждения полимерных пленок обладает рядом преимуществ перед известными из литературы [3; 4; 5]. Важнейшими из них являются широкий диапазон технологических режимов и сравнительная простота смены условий осаждения.

Схема установки для исследования процессов полимеризации тетрафторэтилена в данной работе представлена на рис. 1. Источником ТФЭ является реактор, оборудованный омическими нагревателями, термодатчиками и сменным соплом. При

нагревании выше 750 К фторопласт разлагается на газообразные компоненты, давление в реакторе поднимается и при истечении газа через сопло в вакуум формируется сверхзвуковая струя. В поток газа помещается мишень, на которой происходит образование пленки материала подобного ПТФЭ при полимеризации на ее поверхности.

При использовании данного метода осуществляются процессы разложения фторопласта практически до мономера  $C_2F_4$ . При последующей его полимеризации синтезируется материал, подобный фторопласту, но с длиной полимерной цепочки меньше исходной. При изучении и организации процесса полимеризации важным является вопрос о составе образующегося газа в реакторе и о структуре получаемого материала покрытия. По литературным данным [6], состав компонент при термическом разложении фторопласта сильно зависит от температуры и давления. Для эффективной реализации газоструйного метода необходимо разложение ПТФЭ в реакторе до тетрафторэтилена  $C_2F_4$  с минимальным содержанием других компонент. Поэтому состав струи определялся *in situ*.

\* Авторы выражают благодарность за помощь при проведении измерений ИК-спектров и ДСК-кривых сотрудникам ИОХ СО РАН В. И. Маматюк и И. К. Шундриной.

Контроль состава истекающих из реактора газов осуществляется с помощью квадрупольного масс-спектрометра Hiden Analytical HPR-60 (рис. 2). Реактор на координатном столе может перемещаться таким образом, чтобы подставлять под зонд масс-спектрометра любой участок струи, в том числе область внутри реактора. Масс-спектр сканировался в диапазоне от 1 до 1 000 атомных единиц массы (а. е. м.). В управляющем масс-спектрометром компьютере имеется обширный

банк данных по фрагментам различных молекул, образующихся при электронном ударе в камере детектора масс-спектрометра.

На рис. 3 приведен пример записи масс-спектра, который получен при измерениях в вакуумной камере атмосферы остаточных газов и тетрафторэтилена. Компоненты молекулы  $C_2F_4$ : CF (31 а. е. м.),  $CF_2$  (50 а. е. м.),  $C_2F_2$  (62 а. е. м.),  $C_2F_3$  (81 а. е. м.),  $C_2F_4$  (100 а. е. м.), хорошо разрешимы на фоне масс атмосферных газов и воды.

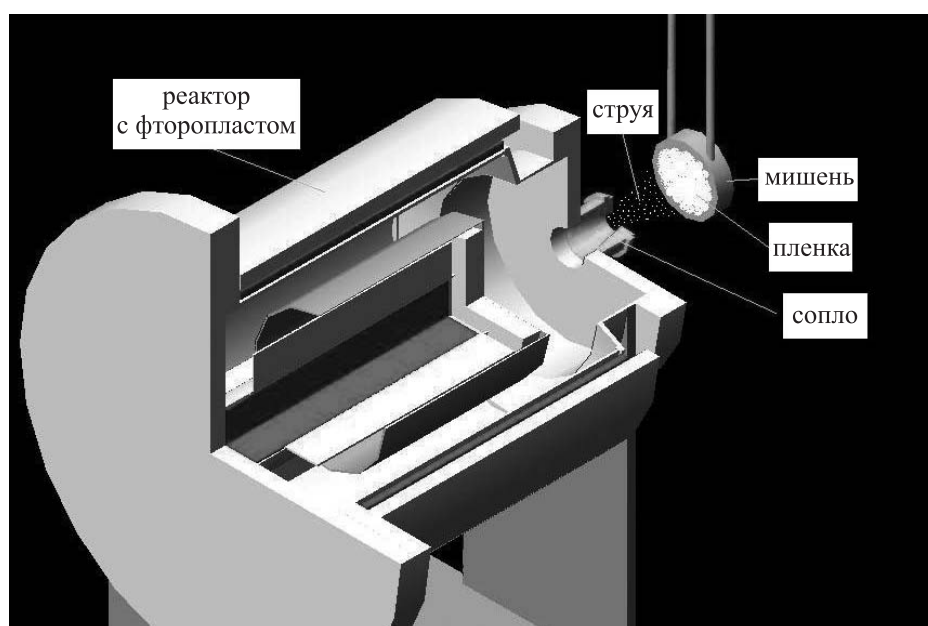


Рис. 1. Схема установки для нанесения тефлоноподобных покрытий

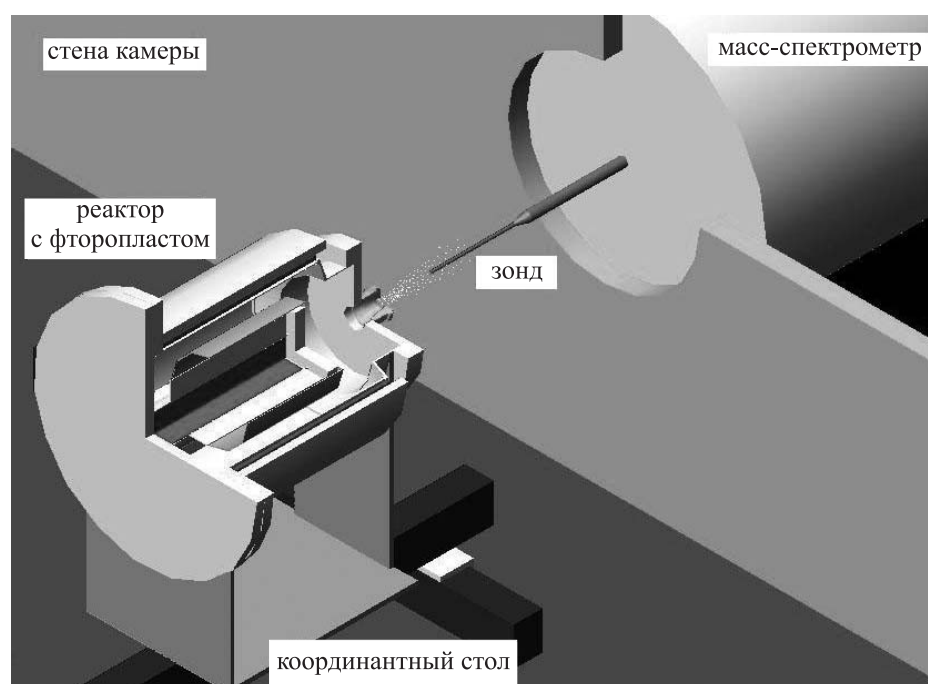


Рис. 2. Схема масс-спектрометрических измерений

На рис. 4 представлены результаты измерений состава газа в струе за соплом и внутри него. На диаграммах показаны доли различных компонент с указанием точки измерения в струе. Видно, что струя за соплом формируется из тетрафторэтилена с точностью до нескольких процентов. Количество более тяжелых компонент молекул газа образующегося в реакторе не превышает 3 %, что согласуется с данными работы [6].

Как уже упоминалось, добавление в поток других газов предположительно влияет на структуру наносимых пленок. В случае добавления в поток легких газов происходит ускорение тяжелых молекул  $C_2F_4$  легким га-

зом в соответствии с составом компонент и их молекулярными весами. Энергия тяжелых молекул в потоке при предельно глубоком расширении превышает энергию легких молекул в  $m_1/m_2$  раз, где  $m_1, m_2$  – молекулярные массы тяжелой и легкой компонент газа. Процесс полимеризации  $C_2F_4$  в потоке смеси газов будет происходить по-другому в условиях, существенно отличных по сравнению с потоком чистого  $C_2F_4$ . От этого зависят морфология, структура и свойства полученного материала.

Для проверки состава образующихся компонент в смеси были проведены измерения по схеме, описанной выше. В качестве лег-

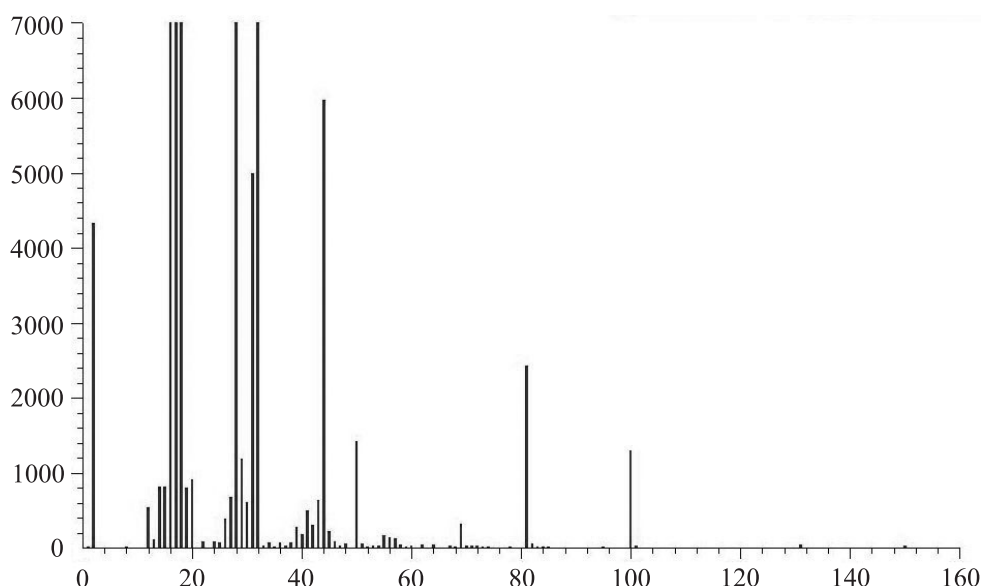


Рис. 3. Пример снятого масс-спектра

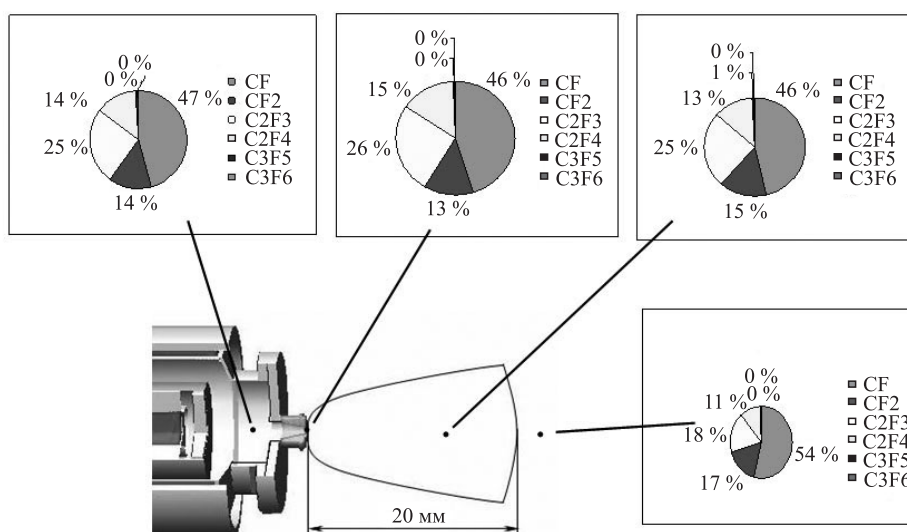


Рис. 4. Результаты измерений состава газов в реакторе и потоке

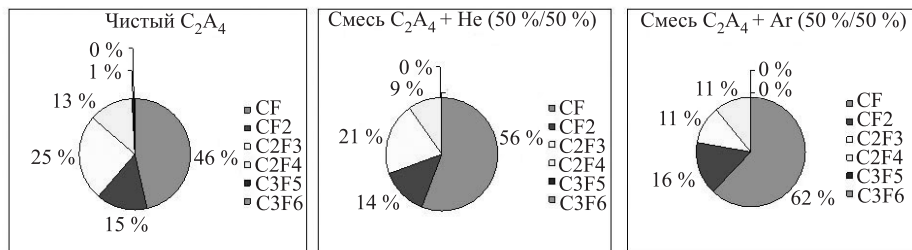


Рис. 5. Компоненты разложения фторопласта при наличии инертных газов в струе

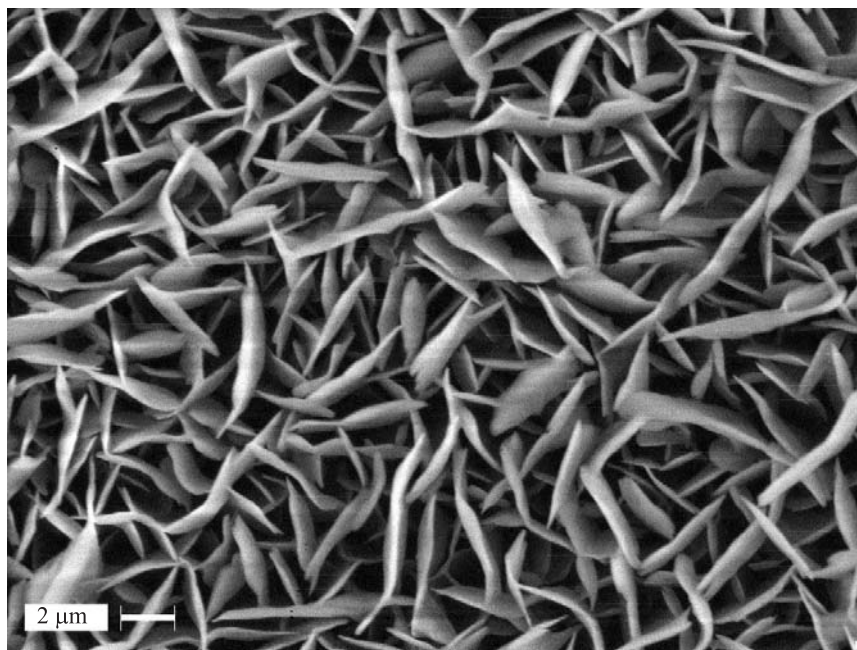


Рис. 6. Морфология пленки  $C_2F_4$ , осажденной на медную подложку с  $T = 450$  К

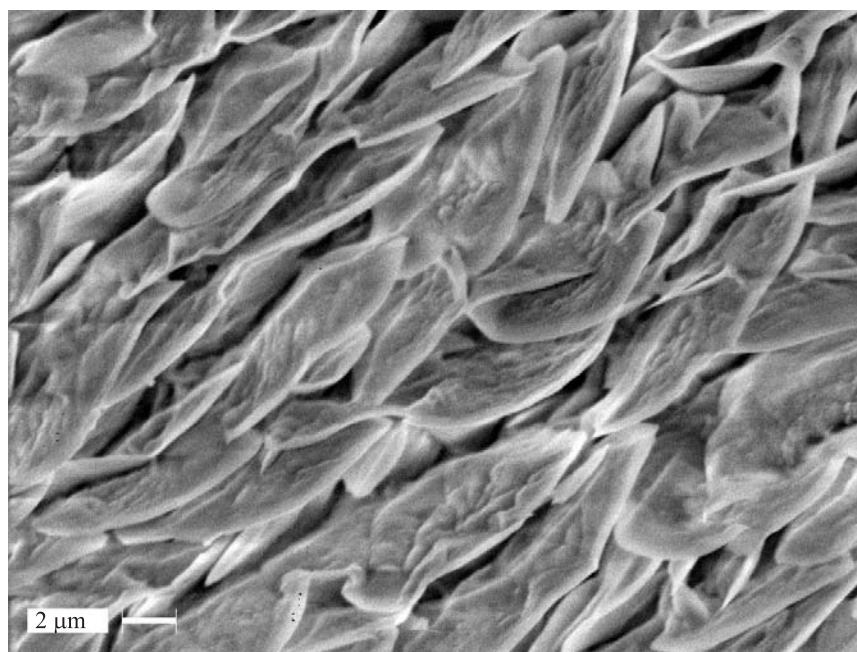


Рис. 7. Морфология пленки  $C_2F_4$ , осажденной на медную подложку с  $T = 500$  К



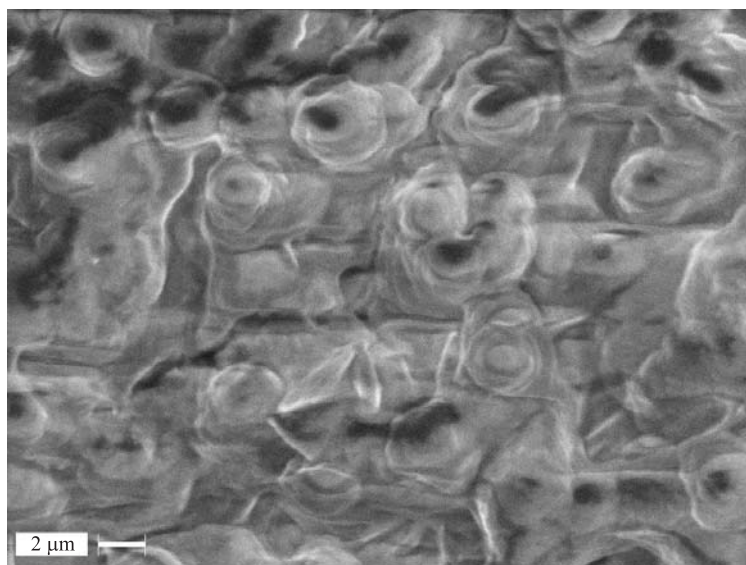


Рис. 8. Морфология пленки, осажденной из смеси  $C_2F_4$  с гелием на медную подложку с  $T = 500$  К

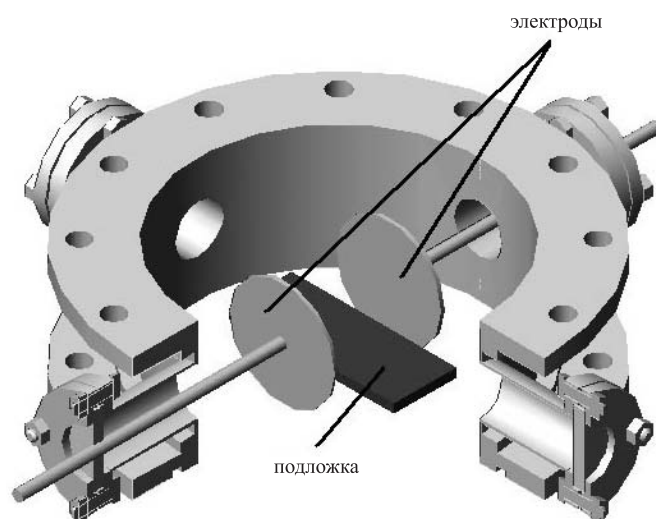


Рис. 9. Схема эксперимента с электрическим разрядом

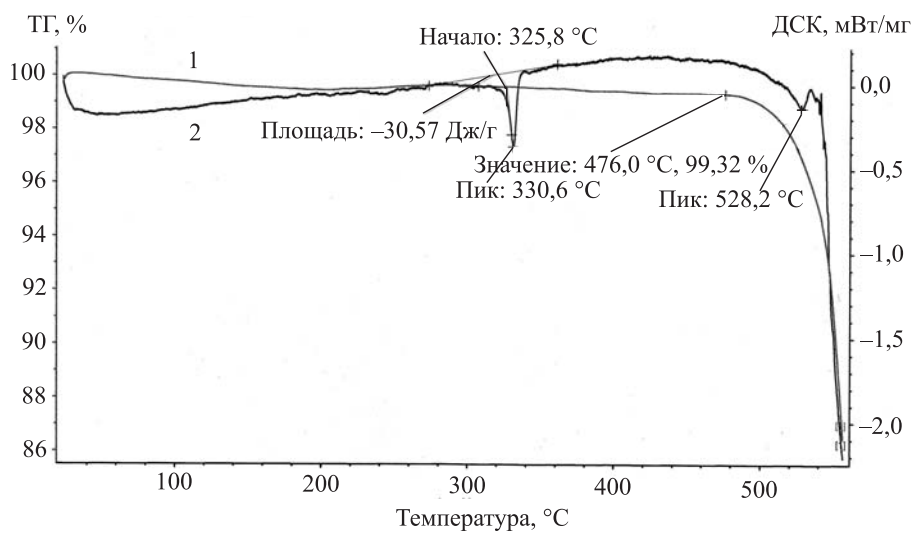


Рис. 10. ДСК исходного фторопласта

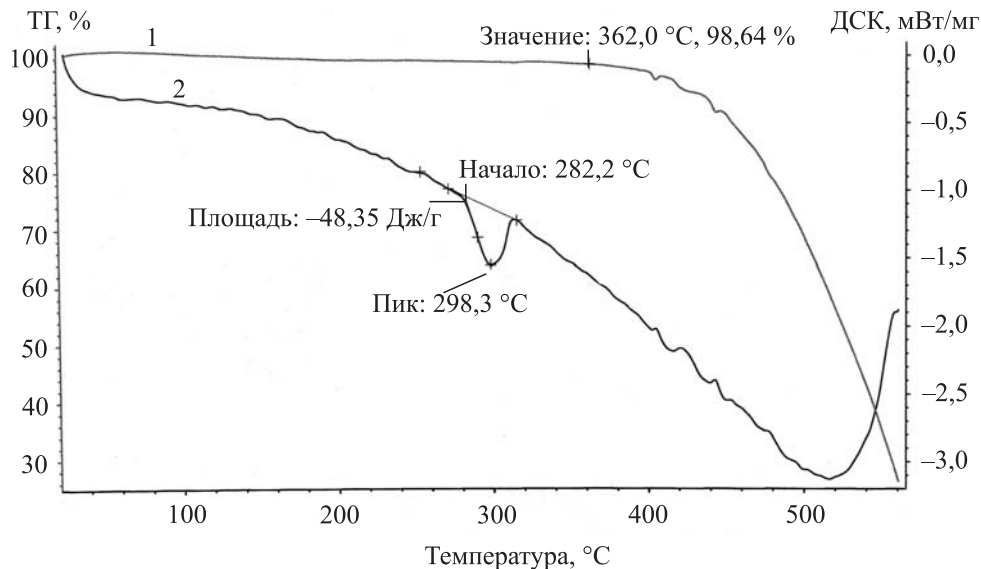


Рис. 11. ДСК фторопласта, полученного в условиях высокочастотного разряда

кой компоненты использовались инертные газы – гелий и аргон.

На рис. 5 представлены только результаты измерений компонент  $C_2F_4$  для наглядного сравнения с предыдущим экспериментом, из которых видно, что добавление гелия или аргона не меняет состав компонент, образующихся в камере детектора масс-спектрометра при электронном ударе молекулы  $C_2F_4$ .

В соответствии со схемой, представленной на рис. 1, были нанесены покрытия на различные материалы для некоторых условий полимеризации. На рис. 6, 7, 8 приведены фотографии покрытий, нанесенных на медную подложку при различных условиях, полученные на электронном микроскопе Leo-420.

Как и следовало ожидать, морфология пленок существенно зависит от условий нанесения: температуры подложки, наличия легкой компоненты в потоке.

Существенного изменения длины цепочки полимера по сравнению с исходным материалом и возможным изменением линейной структуры молекулы на ветвистую с наличием кратных связей можно ожидать при воздействии на процесс полимеризации электрического высокочастотного разряда в соответствии с результатами работы [7]. Для таких экспериментов была использована описанная выше схема. Расположение электродов для разряда показано на рис. 9. Разряд с частотой 27 МГц генерировался источником питания УВЧ-50-01. Струя газа и подложка (мишень) полностью находились в области высокочастотного разряда.

Полученный материал покрытия анализировался с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Суть этого метода заключается в одновременном определении массы образца материала и количества подводимого тепла при заданной скорости нагрева  $10\text{ }^\circ\text{C}$  в минуту. Таким образом, определяется зависимость теплоемкости материала от температуры и количество испаряющегося или разложившегося материала. Полученные кривые (рис. 10, 11) позволяют обнаружить точки фазовых переходов, долю фазы в общем количестве материала. Сравнение кривых для разных образцов позволяет судить об отличии в составе материалов.

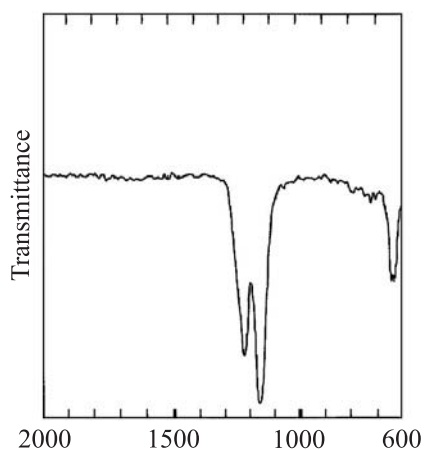


Рис. 12. ИК-спектр исходного ПТФЭ

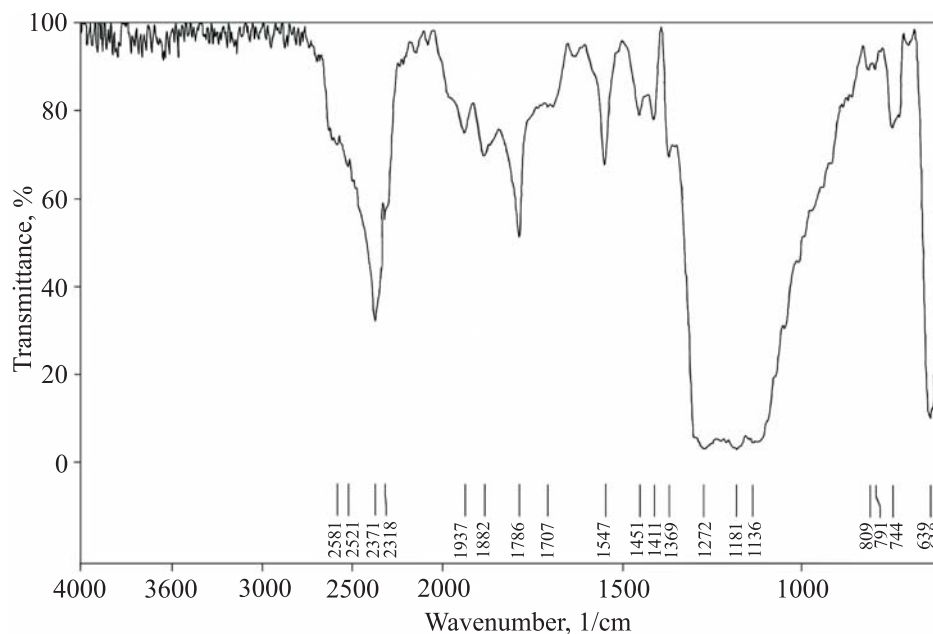


Рис. 13. ИК-спектр полученного материала

Анализ ДСК показал существенные отличия свойств полученного материала от исходного. На представленных рисунках видно, что с ростом температуры наблюдается рост теплоемкости. Пик фазового перехода при 330,6 °С для исходного материала сместился на 398,3 °С для полученного. При температуре 362 °С потеря массы составляет уже более 1 %, и с дальнейшим повышением температуры процесс потери массы ускоряется. Перечисленные отличия свойств материала полученной пленки от свойств исходного фторопласта, полученного промышленным способом, а именно более ранний фазовый переход, а также более низкие температуры, при которых происходит активное разложение фторопласта, говорят о том, что получаемый нами материал имеет структуру, отличающуюся от исходной.

Для выяснения особенностей отличия исходного и полученного материалов были определены инфракрасные спектры исходного и одного из новых материалов. Данные получены с использованием Фурье-спектрометра ИФС-66 и представлены на рис. 12, 13.

На ИК-спектре исходного фторопласта (см. рис. 12) видны пики поглощения в интервалах 500–700 и 1 100–1 300 см<sup>-1</sup>. Не наблюдается пиков поглощения излучения в интервалах 800–1 000 и 1 400–4 000 см<sup>-1</sup>. Этот спектр идентичен ИК-спектрам для ПТФЭ, известным в литературе [8].

На ИК-спектре полученного материала (см. рис. 13) присутствуют симметричные (1 155 см<sup>-1</sup>) и антисимметричные (1 215 см<sup>-1</sup>) пики растяжения связей в CF<sub>2</sub>, колебательные спектры для группы CF<sub>2</sub> и моды растяжения цепочки (640/625 см<sup>-1</sup>), пики, идентифицируемые с CF–CF<sub>2</sub> группой (1 780 см<sup>-1</sup>). Группы CF<sub>3</sub>–CF<sub>2</sub>–CF<sub>3</sub>–CF+ активируются в интервале от 730 до 745 см<sup>-1</sup>, они отвечают за деформационные колебания. Моды растяжения для боковых концевых групп CF<sub>3</sub> имеют пик активации в районе 980 см<sup>-1</sup>. Плечо полосы 1 100–1 300 см<sup>-1</sup> в окрестности 1 360 см<sup>-1</sup> отвечает за колебания концевой группы с двойной связью CF–CF<sub>2</sub>. Два пика на 1 260 и 1 180 см<sup>-1</sup> соответствуют полосе растяжения связи CF.

ИК-спектр исходного ПТФЭ (см. рис. 12) не имеет пиков поглощения на 739 и на 780 см<sup>-1</sup>. В то же время многочисленные комплексные исследования кристаллических и аморфных пленок тефлона показывают, что поглощение около 739 см<sup>-1</sup> соответствует случайным молекулярным цепочкам и присутствию аморфной фазы.

Изменения в геометрии пиков поглощения означает разницу в молекулярных структурах осажденного ПТФЭ.

Представленные результаты исследований позволяют сделать заключение о возможностях нового метода получения полимерных материалов с различными свойствами.

## Список литературы

1. Ребров А. К., Тимошенко Н. И., Шишкин А. В. Осаждение тонких тефлоноподобных пленок из сверхзвуковой струи  $C_2F_4$  в вакууме // ДАН. 2004. Т. 399, № 6. С. 766–770.
2. Rebrov A. K., Sharafudinov R. S., Shishkin A. V., Timoshenko N. I. Free  $C_2F_4$  Jet Deposition of Thin Teflon-like Films // Plasma Processes and Polymers. 2005. Vol. 2. No. 6. P. 464–471.
3. Драчев А. И. Практическое использование полимеров, синтезированных в низкотемпературной плазме // Нанотехнология. 2004. № 1. С. 57–63.
4. Красовский А. М., Толстомятов Е. М. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме. Минск, 1989.
5. Казаченко В. П. Технологические методы формирования наноразмерных полимерных покрытий в вакууме // Нанотехнология. 2004. № 1. С. 48–54.
6. Lewis E. E., Naylor M. A. Pyrolysis of Polytetrafluoroethylene // J. Amer. Chem. Soc. 1947. Vol. 69. No. 8. P. 1968–1970.
7. Гильман А. Б., Шифрина Р. Р., Потанов В. К. и др. О полимеризации полифтораренов под действием тлеющего разряда // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12. С. 611–617.
8. Sprouse Collection of Infrared Spectra. Sprouse Scientific Systems. Pennsylvania: Paoli Inc., 1987. Book 1: Polymers.

Материал поступил в редколлегию 17.10.2007